

DEUTSCHES REICH



AUSGEGEBEN
AM 8. APRIL 1920

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

— № 306441 —
KLASSE 12i GRUPPE 17

Harburger Chemische Werke Schön & Co. und Werner Daitz in Harburg, Elbe.

Verfahren zur Gewinnung von schwefelhaltigen Gasen.

Patentiert im Deutschen Reiche vom 15. Februar 1917 ab.

Das vorliegende Verfahren verwertet mehrere an sich bekannte Verfahren und Reaktionen, nämlich die Reduktion von Calciumsulfat unter Abgabe von Schwefeldioxyd durch
5 Glühen, die Reduktion von Calciumsulfat durch Glühen in Gegenwart von Wassergas zu Schwefelcalcium, die Zersetzung von Schwefelcalcium mittels Chlormagnesiumlauge unter Entstehen von Schwefelwasserstoff, Magnesia-
10 hydrat und Chlorcalcium und die Gewinnung von Schwefel aus der gegenseitigen Einwirkung von Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff.

Die Vereinigung dieser Verfahren und Reaktionen in der Weise, daß dadurch neben
15 den schwefelhaltigen Gasen zwecks Gewinnung von Schwefel gleichzeitig ein Magnesiaschlamm erhalten wird, der nach dem Brennen einen wirklich geeigneten Ersatz für gebrannten
20 Magnesit liefert, ist die Aufgabe, welche durch das Verfahren der Erfindung gelöst ist. Bisher ist in der Technik ein solches Verfahren nicht bekannt. Wesentlich für die Erreichung des angestrebten Zweckes ist die Art der Ge-
25 winnung und Zusammensetzung des Calciumoxydgemisches, welches zur Umsetzung der Chlormagnesiumlauge dient. Es werden schädlich hohe Glühtemperaturen vermieden bei der Gewinnung desselben. Der Rückstand
30 an Calciumsulfat im Oxydgemisch wird vermindert durch einen entsprechenden Zusatz von Kalk- und Magnesia-Carbonat, z. B. in Form von Dolomit, aus dem der für die Oxydbildung aus dem Calciumsulfat günstig
35 wirkende Gehalt an Magnesia sich beim Glühen bildet. Zur besseren Regelung der Ein-

wirkung der reduzierenden Feuergase und des Wasserdampfes kann ein Zusatz von geringen Mengen oxydischen Eisens zu dem Glühgut gemacht werden, wenn dies für den Verwen-
40 dungszweck des aus dem Magnesiaschlamm gewonnenen Brennerzeugnisses ohne Nachteil ist, z. B. bei Herstellung von Sintermagnesit.

Die durch diese Merkmale gekennzeichnete Art der Gewinnung des Oxydgemisches be-
45 wirkt nicht nur die gute Reaktionsfähigkeit desselben, sondern macht es durch zweckentsprechende Führung der Umsetzung möglich, daß neben dem Schlamm von größerer Reinheit auch eine Chlorcalciumlösung gewonnen
50 wird, die sich unmittelbar auf technisch reines trockenes Chlorcalcium weiter verarbeiten läßt, und daß sämtliche bei dem Verfahren entstehenden Zersetzungs- und Umsetzungs-
55 erzeugnisse wirtschaftlich vorteilhaft verwertet werden können, im Gegensatz zu den bekannten Verfahren ähnlicher Art bei Aufarbeitung von Sodarückständen und der Gewinnung von schwefelhaltigen Gasen aus Calciumsulfat.

An einem bestimmten Ausführungsbeispiel
60 sei hiernach das vorliegende Verfahren erläutert. Ein Gemisch von zwei Teilen Dolomit und einem Teil Gips, dem noch gepulvertes Eisenerz oder oxydische Eisenabfälle in ge-
65 ringer Menge, etwa 0,2 bis 0,3 Prozent, hinzugefügt sind, wird in üblicher Weise gebrannt unter beschränktem Luftzutritt, und zwar so, daß die reduzierenden Feuergase auf das mäßig bewegte oder umgerührte Brenn-
70 gut einwirken können. Aus den Abgasen wird Schwefligsäuregas aufgefangen oder in dem Gemisch selbst verwertet. Das abge-

kühlte Brenngut wird so oder nach vorherigem Übergießen mit wenig Wasser zwecks Überführung in den pulverförmigen Zustand zur Umsetzung der Chlormagnesiumlauge benutzt, und zwar zweckmäßig so, daß zunächst ein Überschuß an Calciumoxyd und Calciumsulfid vorhanden ist, um eine möglichst reine Chlorcalciumlauge zugewinnen, während nachträglich ein Überschuß von Chlormagnesiumlauge verwendet wird, um den Rest des Calciumoxyds und Calciumsulfids umzusetzen. Die Umsetzung findet in geschlossenen Gefäßen statt. Der durch Zersetzung des Calciumsulfids freiwerdende Schwefelwasserstoff wird aufgefangen oder unmittelbar weiterverarbeitet. Die bei der ersten Umsetzung entstandene und vom erhaltenen Schlamm abgetrennte Lauge wird auf technisches Chlorcalcium verarbeitet, die bei der zweiten Umsetzung zurückbleibende und abgetrennte Lauge wird für die weitere Umsetzung mittels des beim Brennen und nachfolgenden Löschen erhaltenen Oxyd- bzw. Hydroxydgemisches mitverwandt, während der Schlamm nunmehr gebrannt wird, gegebenenfalls für Sonderzwecke unter geeigneten Zuschlägen.

Die wirtschaftlich zweckmäßigste Art der Verwertung der schwefelhaltigen Gase besteht darin, daß dieselben durch Umsetzung zur Gewinnung von reinem Schwefel dienen. Man leitet das Schwefeldioxyd enthaltende Gasgemisch und den bei der Umsetzung des Oxydgemisches mit Chlormagnesiumlösung gewonnenen Schwefelwasserstoff in eine gemeinsame Kammer, in welcher die Umsetzung der schwefelhaltigen Gase unter Bildung von Schwefel stattfindet. Der Ausgleich im Mengenverhältnis der Gase wird durch ander-

weitige Zuführung des fehlenden schwefelhaltigen Gases bewirkt.

Das Verhältnis der Enderzeugnisse, also der Magnesia einerseits und der schwefelhaltigen Gase bzw. des Schwefels andererseits, kann in erheblichem Maße verschieden sein. Soll die Ausbeute an Magnesia eine höhere sein, so wird für das Brenngut mehr Dolomit oder von dem sonstigen Oxydgemisch verwendet. Soll hingegen eine größere Menge der schwefelhaltigen Gase oder aber Schwefel gewonnen werden, so wird ein höherer Gehalt an Gips dem zu brennenden Gut zugefügt. Bereits ein Gehalt von etwa 10 Prozent Magnesia im Brenngut läßt die ziemlich vollständige und leichtere Zersetzung des Gipses beim Brennen erreichen.

PATENT-ANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Gewinnung von schwefelhaltigen, für die Fabrikation von Schwefel verwendbaren Gasen unter gleichzeitiger Gewinnung eines für Herstellung von Magnesia geeigneten Magnesiaschlammes aus Chlormagnesiumlösung, dadurch gekennzeichnet, daß für die an sich bekannte Umsetzung von Chlormagnesiumlauge mit Calciumsulfid ein calciumsulfidhaltiges Oxydgemisch Verwendung findet, das durch Brennen eines Gemisches von Calciumsulfat mit Kalk oder Dolomit unter Einwirkung reduzierender Feuergase und Wasserdampf erhalten wird.
2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß dem zur Herstellung des Fällungsmittels zu brennenden Gut ein Zuschlag geringer Mengen oxydischen Eisens gegeben wird.